

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-190404

(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl.

H01F 1/08
 B22F 3/00
 B22F 9/04
 C22C 38/00
 H01F 1/053
 H01F 41/02

(21)Application number : 2001-300511

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : KANEKO YUJI
 SEKINO TAKAO
 TANIGUCHI KATSUYA

(30)Priority

Priority number : 2000305121
 2000312540

Priority date : 04.10.2000
 12.10.2000

Priority country : JP

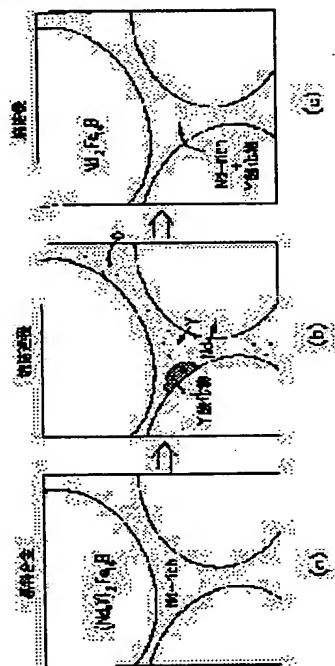
JP

(54) SINTERED RARE-EARTH MAGNET AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sintered rare-earth magnet, from which the amount of Nd or Pr constituting a nonmagnetic phase in a grain boundary phase, is reduced and moreover, which shows superior magnetic characteristics.

SOLUTION: This sintered rare-earth magnet contains crystal grains expressed by compositional formula $(R_1x+R_2y)T_{100-x-y-z}Q_z$ (wherein, R1, R2, and T, respectively denote at least one kind of element selected from among the group of all rare-earth elements excluding La(lanthanum), Y(yttrium), and Sc(scandium); at least one kind of element selected from among a group composed of La, Y, and Sc; and at least one kind of element selected from among a group composed of all transition elements; Q denotes at least one kind of element selected from among a group composed of B and C; and x, y, and z respectively satisfies the relations $8 \leq x \leq 18$ at.%, $0.1 \leq y \leq 3.5$ at.%, and $3 \leq z \leq 20$ at.%) and an Nd₂Fe₁₄ type crystal structure as a main phase. The concentration of R2 in at least part of the grain boundary phase is set higher than that in the main phase composed of the crystal grains.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application converted
 registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3489741

[Date of registration]

07.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
H 0 1 F 1/08		H 0 1 F 1/08	B 4 K 0 1 7
B 2 2 F 3/00		B 2 2 F 3/00	F 4 K 0 1 8
9/04		9/04	C 5 E 0 4 0
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 5 E 0 6 2
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 41/02	G
審査請求 有 請求項の数25 O L (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-300511(P2001-300511)

(22) 出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(31) 優先権主張番号 特願2000-305121(P2000-305121)

(32) 優先日 平成12年10月4日(2000.10.4)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-312540(P2000-312540)

(32) 優先日 平成12年10月12日(2000.10.12)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 金子 裕治

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 関野 貴夫

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74) 代理人 100101683

弁理士 奥田 誠司

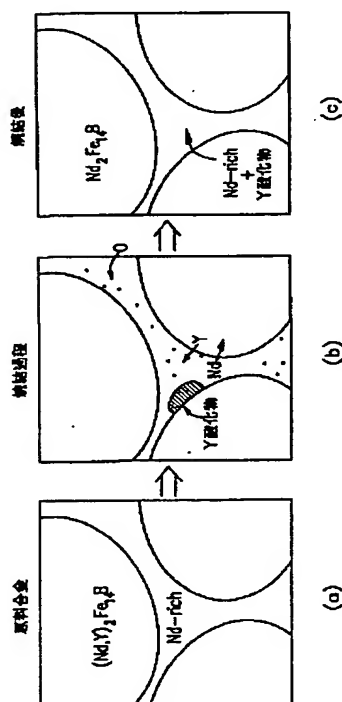
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類焼結磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒界相で非磁性相を構成するNdやPrの量を低減し、しかも、優れた磁気特性を示す希土類焼結磁石を提供する。

【解決手段】 組成式が $(R_1 + R_2)_x T_{100-x-y-z}$ Qで表現され(R1はLa(ランタン)、Y(イットリウム)、Sc(スカンジウム)を除く全ての希土類元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、R2はLa、Y、およびScからなる群から選択された少なくとも1種の元素、Tは全ての遷移元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、QはBおよびCからなる群から選択された少なくとも1種の元素)、Nd₂Fe₁₄B型結晶構造を有する結晶粒を主相として含む希土類焼結磁石であって、組成比率x、y、およびzが、それぞれ、 $8 \leq x \leq 18 \text{ at}\%$ 、 $0.1 \leq y \leq 3.5 \text{ at}\%$ 、および $3 \leq z \leq 20 \text{ at}\%$ を満足し、R2の濃度が主相結晶粒中よりも粒界相の少なくとも一部において高いことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式が $(R_1 + R_2)_2 T_{100-x-y-z} Q_z$ で表現され (R_1 は La (ランタン)、Y (イットリウム) および Sc (スカンジウム) を除く全ての希土類元素からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素、 R_2 は La、Y、および Sc からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素、T は全ての遷移元素からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素、Q は B および C からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素)、
 $Nd_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する結晶粒を主相として含む希土類焼結磁石であって、
 組成比率 x 、 y 、および z が、それぞれ、
 $8 \leq x \leq 18 \text{ at\%}$ 、
 $0.1 \leq y \leq 3.5 \text{ at\%}$ 、および $3 \leq z \leq 20 \text{ at\%}$ 、を満足し、
 R_2 の濃度が前記結晶粒中よりも粒界相の少なくとも一部において高い希土類焼結磁石。

【請求項 2】 組成比率 x および y が、 $0.01 \leq y / (x + y) \leq 0.23$ の関係式を満足する請求項 1 に記載の希土類焼結磁石。

【請求項 3】 R_2 は Y (イットリウム) を必ず含む請求項 1 に記載の希土類焼結磁石。

【請求項 4】 酸素量は重量比率で 2000 ppm 以上 8000 ppm 以下である請求項 1 から 3 のいずれかひとつに記載の希土類焼結磁石。

【請求項 5】 組成式が $(R_1 + R_2)_2 T_{100-x-y-z} Q_z$ で表現される希土類合金 (R_1 は La、Y、および Sc を除く全ての希土類元素からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素、 R_2 は La、Y、および Sc からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素、T は全ての遷移元素からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素、Q は B および C からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素) の粉末であって、組成比率 x 、 y 、および z が、それぞれ、 $8 \leq x \leq 18 \text{ at\%}$ 、 $0.1 \leq y \leq 3.5 \text{ at\%}$ 、および $3 \leq z \leq 20 \text{ at\%}$ を満足する合金の粉末を用意する工程と、
 前記希土類合金の粉末を焼結する工程と、を包含し、
 焼結前においては前記希土類合金中の $Nd_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する主相結晶粒中に存在していた R_2 を焼結過程に粒界相へ拡散させ、それによって、 R_2 の濃度を前記結晶粒中よりも粒界相の少なくとも一部において高くする希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 6】 前記希土類合金の粉末に含まれる酸素量は重量比率で 2000 ppm 以上 8000 ppm 以下である請求項 5 に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 7】 前記焼結工程は、焼結前においては前記希土類合金中の粒界相中に存在していた R_1 を焼結過程に前記主相結晶粒中へ拡散させる請求項 5 または 6 に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 8】 前記焼結工程は、前記粒界相中において R_2 の酸化物を形成する請求項 5 から 7 のいずれかに記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 9】 前記焼結工程は、650~1000℃の範囲内の温度で 10~240 分間保持する第 1 の工程と、前記第 1 の工程における保持温度よりも高い温度で焼結を更に進める第 2 の工程とを包含する請求項 5 から 8 のいずれかに記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 10】 前記希土類合金の粉末は、酸素濃度の管理されたガス中で粉砕されたものである請求項 5 から 9 のいずれかに記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 11】 前記希土類合金の粉末は、酸素濃度が 20000 ppm 以下に管理されたガス中で粉砕されたものである請求項 5 から 10 のいずれかに記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 12】 前記希土類合金の粉末の平均粒径 (FSSS 粒度) は $5 \mu m$ 以下である請求項 5 から 11 のいずれかに記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項 13】 組成式が $(R_1 + R_2)_2 (T_1 + T_2)_{100-x-y-z} Q_z M_r$ で表現され (R_1 は La (ランタン)、Y (イットリウム) および Sc (スカンジウム) を除く全ての希土類元素からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素、 R_2 は La、Y、および Sc からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素、T1 は Fe、T2 は Fe を除く全ての遷移元素からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素、Q は B および C からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素、M は Al、Ga、Sn、および In からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素)、
 $Nd_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する結晶粒を主相として含む希土類焼結磁石であって、
 組成比率 x 、 y 、 z 、 p 、 q 、および r が、それぞれ、
 $8 \leq x + y \leq 18 \text{ at\%}$ 、
 $0 < y \leq 4 \text{ at\%}$ 、
 $3 \leq z \leq 20 \text{ at\%}$ 、
 $0 < q \leq 20 \text{ at\%}$ 、
 $0 \leq q / (p + q) \leq 0.3$ 、および
 $0 \leq r \leq 3 \text{ at\%}$ 、
 を満足し、
 R_2 の濃度が前記結晶粒中よりも粒界相の少なくとも一部において高い希土類焼結磁石。

【請求項 14】 組成比率 y が、 $0.5 \leq y \leq 3 \text{ at\%}$ の関係式を満足する請求項 13 に記載の希土類焼結磁石。

【請求項 15】 R_2 は Y (イットリウム) を必ず含む請求項 13 に記載の希土類焼結磁石。

【請求項 16】 T2 は Co (コバルト) を必ず含む請求項 13 に記載の希土類焼結磁石。

【請求項 17】 酸素量は重量比率で 2000 ppm 以上 8000 ppm 以下である請求項 13 に記載の希土類

焼結磁石。

【請求項18】組成式が $(R_1 + R_2)(T_1 + T_2)_{100-x-y-z-p-q-r}Q_2M_r$ で表現され (R_1 は La (ランタン)、Y (イットリウム) および Sc (スカンジウム) を除く全ての希土類元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、 R_2 は La、Y、および Sc からなる群から選択された少なくとも1種の元素、 T_1 は Fe、 T_2 は Fe を除く全ての遷移元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、 Q は B および C からなる群から選択された少なくとも1種の元素、 M は Al、Ga、Sn、および In からなる群から選択された少なくとも1種の元素)、

$Nd_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する結晶粒を主相として含む希土類焼結磁石であって、

組成比率 x 、 y 、 z 、 p 、 q 、および r が、それぞれ、 $8 \leq x + y \leq 18 \text{ at}\%$ 、

$0 < y \leq 4 \text{ at}\%$ 、

$3 \leq z \leq 20 \text{ at}\%$ 、

$0 < q \leq 20 \text{ at}\%$ 、

$0 \leq q / (p + q) \leq 0.3$ 、および

$0 \leq r \leq 3 \text{ at}\%$ 、

を満足する合金の粉末を用意する工程と、

前記希土類合金の粉末を焼結する工程と、を包含し、焼結前においては前記希土類合金中の $Nd_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する主相結晶粒中に存在していた R_2 を焼結過程に粒界相へ拡散させ、それによって、 R_2 の濃度を前記結晶粒中よりも粒界相の少なくとも一部において高くする希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項19】前記希土類合金の粉末に含まれる酸素量は重量比率で2000ppm以上8000ppm以下である請求項18に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項20】前記焼結工程は、焼結前においては前記希土類合金中の粒界相中に存在していた R_1 を焼結過程に前記主相結晶粒中へ拡散させる請求項18に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項21】前記焼結工程は、前記粒界相中において R_2 の酸化物を形成する請求項18に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項22】前記焼結工程は、650～1000℃の範囲内の温度で10～240分間保持する第1の工程と、前記第1の工程における保持温度よりも高い温度で焼結を更に進める第2の工程とを包含する請求項18に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項23】前記希土類合金の粉末は、酸素濃度の管理されたガス中で粉砕されたものである請求項18に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項24】前記希土類合金の粉末は、酸素濃度が2000ppm以下に管理されたガス中で粉砕されたものである請求項18に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【請求項25】前記希土類合金の粉末の平均粒径 (FSSS 粒度) は $5 \mu\text{m}$ 以下である請求項18に記載の希土類焼結磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 $R-Fe-B$ 系希土類磁石およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、 $R-Fe-B$ 系希土類磁石の希土類元素 R としては、主に Nd および/または Pr が用いられてきた。その理由は、これらの希土類元素が特に優れた磁気特性をもたらすためである。

【0003】最近、 $R-Fe-B$ 系磁石の用途が益々拡大し、 Nd や Pr の消費量が急激に増加しているため、貴重な資源である Nd や Pr の効率的利用を図るとともに、 $R-Fe-B$ 系磁石の材料コストを低く抑えることが強く求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 Nd や Pr の消費量を減らす最も簡単な方法は、 Nd や Pr と同様の働きをする希土類元素で Nd や Pr を置換することである。しかしながら、 Nd や Pr 以外の希土類元素を $R-Fe-B$ 系希土類磁石に添加すると、磁化などの磁気特性が劣化してしまうことが知られており、今まで、 Nd や Pr 以外の希土類元素が $R-Fe-B$ 系希土類磁石の製造に用いられることはほとんど無かった。

【0005】例えば、希土類元素の一つであるイットリウム (Y) を Nd とともに原料に添加し、その原料を溶解・凝固して $R-Fe-B$ 系合金を作製すると、 Y は合金主相の中に取り込まれる。 $R-Fe-B$ 系合金の主相は、本来、正方晶の $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有しており、その R が Nd や Pr (およびこれらと置換する Dy や Tb など) で構成されているときに最も高い磁化を示すことが知られている。このような主相を構成する $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造の R が Y などの希土類元素で一部または全部置換されると、磁化が大きく低下してしまう。

【0006】 Nd や Pr とともに希土類元素のひとつである Ce を添加した $R-Fe-B$ 系磁石が Proc. 16th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, 2000. P99 に報告されている。この報告によれば、 Ce の添加により残留磁束密度 B_r が単調に減少している。

【0007】以上のことから、 Nd や Pr (および、これらと置換する Dy や Tb など) 以外の磁化を低下させる希土類元素 R を原料に添加することは、できるかぎり避けなければならないことと考えられている。

【0008】一方、 Nd や Pr は主相を構成するだけではなく、粒界相にも存在し、焼結過程に際して液相を形成するという重要な働きをしている。しかし、粒界相に存在する Nd や Pr は焼結過程で重要な働きをするとし

でも、粒界相では非磁性相を形成し、磁化の向上には何ら寄与していない。言いかえると、原料として投入したNdやPrのある部分は常に非磁性相の形成に消費され、磁石特性には直接的に寄与していないことになる。

【0009】NdやPrを有効に利用し、優れた磁気特性を効果的に発揮させるには、NdやPrのほとんどを $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相内に取り込むことが好ましい。しかしながら、従来、これを実現する技術は存在していなかった。

【0010】一方、従来より、 $R-Fe-B$ 系希土類磁石の耐熱性を改善するため、原料合金にCoを添加することにより、正方晶の $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する主相中におけるFeの一部をCoで置換することが行なわれている。Feの一部がCoで置換されると、主相のキュリー温度が上昇するため、より高い温度環境下でも、優れた磁石特性を発揮することが可能になる。

【0011】近年、自動車用モータなどの分野では、より高性能の磁石が必要とされるようになり、フェライト磁石よりも高い性能を有する $R-Fe-B$ 系希土類磁石を用いることが求められつつある。しかしながら、 $R-Fe-B$ 系希土類磁石の耐熱性は、自動車用モータのように高温環境下で使用するには不十分であり、その耐熱性を更に向上させることが強く要求されている。

【0012】 $R-Fe-B$ 系希土類磁石の耐熱性を更に向上させるには、より多くのCoを添加することが好ましいと考えられる。しかし、原料合金に添加されたCoは、焼結磁石の主相中においてFeと置換するだけではなく、粒界相にも存在し、そこでNdCo₂化合物（またはPrCo₂化合物）を形成する。すなわち、添加したCoの一部は、Feの置換に用いられることなく、粒界相において無駄に消費されることになる。更には、このNdCo₂化合物が強磁性体であるため、焼結磁石の保磁力を低下させるという問題も発生する。このため、Co添加量を単純に増加させるだけでは、主相におけるFeをCoで効率的に置換できず、また、上記化合物の増加によって $R-Fe-B$ 系希土類磁石の保磁力を大きく低下させてしまうことになる。

【0013】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、粒界相で非磁性相を構成するNdやPrの量が低減され、しかも、優れた磁気特性を示す希土類焼結磁石およびその製造方法を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、添加したCoを効率良く主相に取り込むことにより、優れた磁気特性を発揮する希土類焼結磁石およびその製造方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の希土類焼結磁石は、組成式が $(R_1 + R_2)_x T_{100-x-y-z} Q_z$ で表現され（R₁はLa（ランタン）、Y（イットリウム）およ

びSc（スカンジウム）を除く全ての希土類元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、R₂はLa、Y、およびScからなる群から選択された少なくとも1種の元素、Tは全ての遷移元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、QはBおよびCからなる群から選択された少なくとも1種の元素）、Nd₂Fe₁₄B型結晶構造を有する結晶粒を主相として含む希土類焼結磁石であって、組成比率x、y、およびzが、それぞれ、 $8 \leq x \leq 18 \text{ at} \%$ 、 $0.1 \leq y \leq 3.5 \text{ at} \%$ 、および $3 \leq z \leq 20 \text{ at} \%$ を満足し、R₂の濃度が前記結晶粒中よりも粒界相中において高い。

【0016】組成比率xおよびyは、 $0.01 \leq y / (x + y) \leq 0.23$ の関係式を満足することが好ましい。

【0017】R₂はY（イットリウム）を必ず含むことが好ましい。

【0018】酸素量は重量比率で2000ppm以上8000ppm以下であることが好ましい。

【0019】本発明による希土類焼結磁石の製造方法は、組成式が $(R_1 + R_2)_x T_{100-x-y-z} Q_z$ で表現される希土類合金（R₁はLa、Y、およびScを除く全ての希土類元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、R₂はLa、Y、およびScからなる群から選択された少なくとも1種の元素、Tは全ての遷移元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、QはBおよびCからなる群から選択された少なくとも1種の元素）の粉末であって、組成比率x、y、およびzが、それぞれ、 $8 \leq x \leq 18 \text{ at} \%$ 、 $0.1 \leq y \leq 3.5 \text{ at} \%$ 、および $3 \leq z \leq 20 \text{ at} \%$ を満足する合金の粉末を用意する工程と、前記希土類合金の粉末を焼結する工程とを包含し、焼結前においては前記希土類合金中のNd₂Fe₁₄B型結晶構造を有する主相結晶粒中に存在していたR₂を焼結過程で粒界相へ拡散させ、それによって、R₂の濃度を前記結晶粒中よりも粒界相の少なくとも一部において高くする。

【0020】前記希土類合金の粉末に含まれる酸素量は重量比率で2000ppm以上8000ppm以下であることが好ましい。

【0021】前記焼結工程は、焼結前においては前記希土類合金中の粒界相中に存在していたR₁を焼結過程で前記主相結晶粒中へ拡散させる働きをしている。また、前記焼結工程は、前記粒界相中においてR₂の酸化物を形成する。

【0022】前記焼結工程は、650～1000℃の範囲内の温度で10～240分間保持する第1の工程と、前記第1の工程における保持温度よりも高い温度で焼結を更に進める第2の工程とを包含することが好ましい。

【0023】前記希土類合金の粉末は、酸素濃度の管理されたガス中で粉碎されたものであることが好ましい。

【0024】前記希土類合金の粉末は、酸素濃度が20

000ppm以下に管理されたガス中で粉砕されたものであることが好ましい。

【0025】前記希土類合金の粉末の平均粒径(FSSS粒度)は5 μ m以下であることが好ましい。

【0026】更に、前記希土類合金の粉末の粒子表面には、酸化層が薄く形成されていることが好ましい。

【0027】本発明の希土類焼結磁石は、組成式が(R₁+R₂)(T₁+T₂)_{100-x-y-z-p-q-r}Q_zM_rで表

現され(R₁はLa(ランタン)、Y(イットリウム)およびSc(スカンジウム)を除く全ての希土類元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、R₂はLa、Y、およびScからなる群から選択された少なくとも1種の元素、T₁はFe、T₂はFeを除く全ての遷移元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、QはBおよびCからなる群から選択された少なくとも1種の元素、MはAl、Ga、Sn、およびInからなる群から選択された少なくとも1種の元素)、Nd₂Fe₁₄B型結晶構造を有する結晶粒を主相として含む希土類焼結磁石であって、組成比率x、y、z、p、q、およびrが、それぞれ、

$$8 \leq x + y \leq 18 \text{ at } \%,$$

$$0 < y \leq 4 \text{ at } \%,$$

$$3 \leq z \leq 20 \text{ at } \%,$$

$$0 < q \leq 20 \text{ at } \%,$$

$$0 \leq q / (p + q) \leq 0.3, \text{ および}$$

$$0 \leq r \leq 3 \text{ at } \%,$$

を満足し、R₂の濃度が前記結晶粒中よりも粒界相の少なくとも一部において高い。

【0028】組成比率yが、0.5 \leq y \leq 3at%の関係式を満足することが好ましい。

【0029】R₂はY(イットリウム)を必ず含むことが好ましい。

【0030】T₂はCo(コバルト)を必ず含むことが好ましい。

【0031】酸素量は重量比率で2000ppm以上8000ppm以下であることが好ましい。

【0032】本発明による希土類焼結磁石の製造方法は、組成式が(R₁+R₂)(T₁+T₂)_{100-x-y-z-p-q-r}Q_zM_rで表現され(R₁はLa(ランタ

ン)、Y(イットリウム)およびSc(スカンジウム)を除く全ての希土類元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、R₂はLa、Y、およびScからなる群から選択された少なくとも1種の元素、T₁はFe、T₂はFeを除く全ての遷移元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、QはBおよびCからなる群から選択された少なくとも1種の元素、MはAl、Ga、Sn、およびInからなる群から選択された少なくとも1種の元素)、Nd₂Fe₁₄B型結晶構造を有する結晶粒を主相として含む希土類焼結磁石であって、組成比率x、y、z、p、q、およびrが、それぞれ、

$$8 \leq x + y \leq 18 \text{ at } \%,$$

$$0 < y \leq 4 \text{ at } \%,$$

$$3 \leq z \leq 20 \text{ at } \%,$$

$$0 < q \leq 20 \text{ at } \%,$$

$$0 \leq q / (p + q) \leq 0.3, \text{ および}$$

$$0 \leq r \leq 3 \text{ at } \%,$$

を満足する合金の粉末を用意する工程と、前記希土類合金の粉末を焼結する工程とを包含し、焼結前においては前記希土類合金中のNd₂Fe₁₄B型結晶構造を有する主相結晶粒中に存在していたR₂を焼結過程に粒界相へ拡散させ、それによって、R₂の濃度を前記結晶粒中よりも粒界相の少なくとも一部において高くする。

【0033】前記希土類合金の粉末に含まれる酸素量は重量比率で2000ppm以上8000ppm以下であることが好ましい。

【0034】好ましい実施形態において、前記焼結工程は、焼結前においては前記希土類合金中の粒界相中に存在していたR₁を焼結過程に前記主相結晶粒中へ拡散させる。

【0035】好ましい実施形態において、前記焼結工程は、前記粒界相中においてR₂の酸化物を形成する。

【0036】前記焼結工程は、650~1000℃の範囲内の温度で10~240分間保持する第1の工程と、前記第1の工程における保持温度よりも高い温度で焼結を更に進める第2の工程とを包含することが好ましい。

【0037】前記希土類合金の粉末は、酸素濃度の管理されたガス中で粉砕されたものであることが好ましい。

【0038】前記希土類合金の粉末は、酸素濃度が2000ppm以下に管理されたガス中で粉砕されたものであることが好ましい。

【0039】前記希土類合金の粉末の平均粒径(FSSS粒度)は5 μ m以下であることが好ましい。

【0040】

【発明の実施の形態】(実施形態1)本発明の第1の実施形態では、Nd以外にY、La、Scを添加し、これらを粒界相に濃縮させることにより、Yなどの添加がなければ粒界相で非磁性相の生成に消費されたとであろうNdを粒界相から主相結晶粒内に拡散させ、ハード磁性を担う主相(Nd₂Fe₁₄B相)の構成元素として有効に活用する。なお、ここでいうNd₂Fe₁₄B相とは、Ndの一部がPr、Dy、および/またはTbで置換されている相を含むものとする。

【0041】本発明の希土類磁石によれば、Ndの多くは主相であるNd₂Fe₁₄B相内に存在し、粒界相では、Y、La、ScがNdに代わってNdの役割を果たしている。このため、磁化をほとんど低下させることなく、Nd(Pr)の使用量を減少させることが可能になる。

【0042】本発明者の実験によれば、Yはインゴット鋳造合金やストリップキャスト合金などの原料合金の段

階では、主として主相中に存在し、磁化を低下させる。本発明は、このような原料合金の粉末を形成した後、焼結する際に主相中のYを粒界相に濃縮させる点に特徴を有している。なお、インゴット鑄造法（冷却速度：10℃/秒未満）で合金溶湯を冷却する方が、Yを高い濃度で主相中に存在させることができる。なお、ストリップキャスト法などの急冷法での冷却速度は10℃/秒以上である。

【0043】まず、図1を参照しながら、本発明の特徴を説明する。

【0044】図1は、主相結晶粒と粒界相を模式的に示す図であり、NdやYが原料合金の段階から焼結過程を経てどのように拡散し分布するのかを示している。

【0045】まず、図1(a)に示すように、母合金の段階では、YはNdとともに主相結晶粒内に取り込まれており、主相であるNd₂Fe₁₄B相を構成している。インゴット合金では、粒界相におけるY濃度は粒内におけるY濃度よりも低い状態にあり、粒界相にはNd-rich相が形成されている。

【0046】ストリップキャスト合金では、Y等のR2は粒界にも存在するが、これは非平衡のためである。粒界に存在するR2も以下の工程において主相に存在するR2と同一の効果を有する。

【0047】本発明によれば、図1(b)に示すように焼結過程においてYを主相結晶粒内から粒界相に拡散させ、Yの酸化物を粒界相で生成する。そのとき、逆方向にNdを拡散させる。その結果、図1(c)に示すように、粒界相におけるY濃度を主相結晶粒内におけるY濃度よりも高くし、主相に含まれるYを減少させ、磁化を増大させることができる。

【0048】このように、YおよびNdの相互拡散を実現するには、焼結過程に際して、適切な量の酸素を粒界相に存在させておく必要があると考えられる。すなわち、本発明では、上記拡散を引き起こすために、NdよりもYの方が酸素と安定して結合し、酸化物を形成するという性質を利用しているからである。このような酸素を粒界相に導入するには、例えば粉碎工程で粉末表面を薄く酸化することが好ましい。

【0049】以下、本発明による第1の実施形態をより詳細に説明する。

【0050】【原料合金】まず、組成式が(R1_x+R2_y)T_{100-x-y}Q_zで表現される希土類合金を用意する。ここで、R1はY（イットリウム）、La（ランタン）およびSc（スカンジウム）を除く全ての希土類元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、R2はLa、Y、およびScからなる群から選択された少なくとも1種の元素、Tは全ての遷移元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、QはBおよびCからなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、組成比率x、yおよびzは、それぞれ、8≤x≤18a

t%、0.1≤y≤3.5at%、および3≤z≤20at%を満足する。

【0051】このような合金を作製するには、例えば、インゴット鑄造法や急冷法（ストリップキャスト法や遠心鑄造法など）を用いることができる。以下、ストリップキャスト法を用いる場合を例にとり、原料合金の作製方法を説明する。

【0052】まず、上記組成を有する合金をアルゴン雰囲気中において高周波溶解によって熔融し、合金溶湯を形成する。次に、この合金溶湯を1350℃に保持した後、単ロール法によって合金溶湯を急冷し、例えば厚さ約0.3mmのフレーク状合金鑄塊を得る。このときの急冷条件は、例えばロール周速度約1m/秒、冷却速度500℃/秒、過冷却200℃とする。こうして作製した急冷合金鑄片を、次の水素粉碎前に、1～10mmの大きさのフレーク状に粉碎する。なお、ストリップキャスト法による原料合金の製造方法は、例えば、米国特許第5,383,978号明細書に開示されている。

【0053】前述のように、このような原料合金の段階において、Yは主としてNd₂Fe₁₄Bの主相中に存在している。

【0054】【第1粉碎工程】上記のフレーク状に粗く粉碎された原料合金鑄片を複数の原料バック（例えばステンレス鋼製）に充填し、ラックに搭載する。この後、原料バックが搭載されたラックを水素炉の内部へ挿入する。次に、水素炉の蓋体を閉じ、水素脆化处理（以下、「水素粉碎処理」と称する場合がある）工程を開始する。水素粉碎処理は、例えば図2に示す温度プロファイルに従って実行する。図2の例では、まず真空引き過程Iを0.5時間実行した後、水素吸蔵過程IIを2.5時間実行する。水素吸蔵過程IIでは、炉内に水素ガスを供給し、炉内を水素雰囲気にする。そのときの水素圧力は、200～400kPa程度が好ましい。

【0055】続いて、0～3Pa程度の減圧下で加熱し、脱水素過程IIIを5.0時間実行した後、アルゴンガスを炉内に供給しつつ、原料合金の冷却過程IVを5.0時間実行する。

【0056】冷却過程IVにおいて炉内の雰囲気温度が比較的高い段階（例えば、100℃を超えるとき）では、常温の不活性ガスを水素炉の内部に供給し、冷却する。その後、原料合金温度が比較的低いレベルに低下した段階（例えば、100℃以下のとき）で、常温よりも低い温度（例えば室温マイナス10℃程度）に冷却した不活性ガスを水素炉内部に供給することが冷却効率の観点から好ましい。アルゴンガスの供給量は、10～100Nm³/min程度にすればよい。

【0057】原料合金の温度が20～25℃程度にまで低下したら、ほぼ常温（室温よりも低い、室温との差が5℃以下の範囲の温度）の不活性ガスを水素炉内部に送風し、原料の温度が常温レベルに達するのを待つこと

が好ましい。こうすることによって、水素炉の蓋体を開放した際に、炉内部で結露が生じる事態を避けることができる。結露によって炉内部に水分が存在していると、次に行う真空引き工程でその水分が気化するため、真空度を上昇させにくくなり、真空引き過程Iに要する時間が長くなってしまうので好ましくない。

【0058】水素粉碎後の粗粉碎合金粉末を水素炉から取り出す際、粗粉碎粉が大気と接触しないように、不活性雰囲気下で取り出し動作を実行することが好ましい。そうすれば、粗粉碎粉が酸化・発熱することが防止され、磁石の磁気特性が向上するからである。次に、粗粉碎された原料合金は複数の原料パックに充填され、ラックに搭載される。

【0059】水素粉碎によって、希土類合金は0.1mm～数mm程度の大きさに粉碎され、その平均粒径は500μm以下となる。水素粉碎後、脆化した原料合金をロータリークーラ等の冷却装置によって、より細かく解砕するとともに冷却することが好ましい。比較的高い温度状態のまま原料を取り出す場合は、ロータリークーラ等による冷却処理の時間を相対的に長くすれば良い。

【0060】水素粉碎によると、原料合金のRリッチ部分が水素を多く吸蔵し、その部分からクラックが形成されるため、作製した粗粉碎粉の表面には、Ndが多く露出しており、非常に酸化されやすい状態にある。

【0061】〔第2粉碎工程〕次に、第1粉碎工程で作製された粗粉碎粉に対してジェットミル粉碎装置を用いて微粉碎を実行する。本実施形態で使用するジェットミル粉碎装置にはサイクロン分級機が接続されている。

【0062】ジェットミル粉碎装置は、第1粉碎工程で粗く粉碎された希土類合金（粗粉碎粉）の供給を受け、粉碎機内で粉碎する。粉碎機内で粉碎された粉末はサイクロン分級機を経て回収タンクに集められる。

【0063】以下、より詳細に説明する。

【0064】粉碎機内に導入された粗粉碎粉は、内部のノズルから高速噴射された不活性ガスによって粉碎機内に巻き上げられ、粉碎機内で高速気流とともに旋回する。そして、被粉碎物同士の相互衝突によって細かく粉碎される。

【0065】このようにして微粉碎された粉末粒子は上昇気流に乗って分級ロータに導かれて分級ロータで分級され、粗い粉体は分級ロータを通り抜けられず、再度粉碎されることになる。所定粒径以下に粉碎された粉体は、サイクロン分級機の本体内に導入される。分級機本体内では、所定粒径以上の相対的な大きな粉末粒子が下部に設置された回収タンクに堆積されるが、超微粉は不活性ガス気流とともに排気パイプから外部に排出される。

【0066】本実施形態では、ジェットミル粉碎装置内に導入する不活性ガス中に僅かに酸素（20000ppm以下、例えば10000ppm程度）を混入する。こ

れにより、微粉碎粉の表面を適度に酸化し、微粉碎粉が大気雰囲気と接触したときに急激な酸化・発熱が生じないようにしている。

【0067】焼結工程でYを主相から粒界相中に拡散させるには、粉末表面の酸化が重要な役割を果たしていると考えられる。本発明者の検討によれば、粉末中の酸素量が重量比率で2000ppm以上8000ppm以下の範囲内に調節することが好ましい。

【0068】前述のように、水素粉碎によって得られる粗粉碎粉は、その表面が酸化されやすいため、水素粉碎は、焼結工程でYを主相から粒界相中に拡散させるのに好ましい効果をもたらす。

【0069】また、Yを粒内から粒界相へ拡散させるため、粉末の平均粒径（FSSS粒度）を5μm以下、より好ましくは4μm以下にすることが好ましい。これは、粒径が5μmを超えて大きくなると、Yの拡散距離が長くなり過ぎるため、結晶粒（主相）内に残存するYの量が増え、磁化が低下してしまうためである。

【0070】なお、粉碎装置は、ジェットミルに限定されず、アトライタやボールミルであってもよい。

【0071】〔プレス成形〕本実施形態では、上記方法で作製された磁性粉末に対し、ロッキングミキサー内で潤滑剤を例えば0.3wt%添加・混合し、潤滑剤で合金粉末粒子の表面を被覆する。潤滑剤としては、脂肪酸エステルを石油系溶剤で希釈したものを用いることができる。本実施形態では、脂肪酸エステルとしてカブロン酸メチルを用い、石油系溶剤としてはイソパラフィンをを用いる。カブロン酸メチルとイソパラフィンの重量比は、例えば1:9とする。このような液体潤滑剤は、粉末粒子の表面を被覆し、粒子の酸化防止効果を発揮するとともに、プレス時の配向性および粉末成形性を向上させる機能（成形体の密度が均一となり、フレ・ヒビなどの欠陥を無くすこと）を発揮する。

【0072】なお、潤滑剤の種類は上記のものに限定されるわけではない。脂肪酸エステルとしては、カブロン酸メチル以外に、例えば、カプリル酸メチル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸メチルなどを用いても良い。溶剤としては、イソパラフィンに代表される石油系溶剤やナフテン系溶剤等を用いることができる。潤滑剤添加のタイミングは任意であり、例えばジェットミル粉碎装置による微粉碎前、微粉碎中、微粉碎後のいずれであっても良い。液体潤滑剤に代えて、あるいは液体潤滑剤とともに、ステアリン酸亜鉛などの固体（乾式）潤滑剤を用いても良い。

【0073】次に、上述の方法で作製した磁性粉末を公知のプレス装置を用いて配向磁界中で成形する。

【0074】〔焼結工程〕上記の粉末成形体に対して、650～1000℃の範囲内の温度で10～240分間保持する工程と、この後、上記の保持温度よりも高い温度（例えば1000～1100℃）で焼結を更に進める

工程とを順次行うことが好ましい。焼結時、特に液相が生成されるとき（温度が650～1000℃の範囲内にあるとき）、粒界相中のNdが融け始めると、主相結晶粒内に多く存在するYと粒界相において多く存在するNdとの間で相互拡散が生じる。すなわち、Yは主相結晶粒内部と粒界相との間における濃度勾配（「主相および液相中でのY濃度差」に相当）に比例する拡散駆動力を受けて主相から粒界相へと拡散し、これとは逆にNdは粒界相から主相中へと拡散してゆくことになる。

【0075】粒界相に拡散したYは、粒界相に存在している酸素と結合し、酸化物となって消費されるため、拡散駆動力となるYの濃度勾配は維持される。Ndに比較してYの方が酸化物を安定して生成しやすいため、主相中から液相中へのYの拡散が進行する一方で、液相のNdは主相へと拡散する。

【0076】なお、Yを粒界相へ十分に拡散させ、粒界相に存在するNdを主相中に多く取り込むためには、前述のように粉末中の酸素量が重量比率で2000ppm以上8000ppm以下の範囲内に制御されることが好ましい。酸素量が2000ppmを下回ると、Yの粒界相への拡散が充分に行なわれず、主相中にYが多く残存し、磁化が低下してしまうからである。逆に、酸素量が8000ppmを超えて多くなりすぎると、希土類元素が酸化物の生成に消費されてしまうため、液相生成に寄与する希土類元素の量が減少してしまい、その結果、焼結密度が低下したり、磁石特性が劣化してしまうことになるので好ましくない。このように、酸素濃度が制御された粉末を用いて形成した焼結磁石には、最終的に重量比率で2000～8000ppmの酸素が含まれている。

【0077】なお、水素粉碎工程後に合金中に残存する水素が多すぎると、焼結工程が適切に進行しない可能性があるが、本実施形態によれば、650～1000℃の範囲内の温度で行う熱処理工程中に水素が合金から離脱するため、磁気特性に優れた焼結磁石が得られる。最終的な焼結磁石中に含まれる水素濃度は、重量比率で5～100ppmである。

【0078】なお、LaやScを添加した場合でも、NdやPrなどの主相に不可欠な希土類元素が粒界相で消費されることを抑制でき、主相の磁化を高く維持し、優れた磁気特性を発揮する希土類焼結磁石を提供することが可能になる。

【0079】（実施例）上述した本発明の製造方法を用いて、Y、La、およびCeの各々をNdとともに希土類元素として添加した原料合金から焼結磁石を作製した。ただし、原料合金はインゴット鑄造法（溶湯冷却速度：10℃/秒未満）で作製した。

【0080】図3は、Y、La、およびCeの添加量と残留磁束密度B_rとの関係を示している。各焼結磁石の組成式は、Nd_{11.8}RE'_{2.4}Fe_{79.7}B_{6.1}で表され

る。ここで、RE'は、Y、La、またはCeである。

【0081】図3からわかるように、RE'としてCeを添加した場合、その添加量が増加するに従い、B_rは単調に低下している。これに対し、RE'としてYまたはLaを添加した場合は、Ceを添加した場合と比較して、添加量が約3.5at%以下の領域でB_rの低下は極めて小さかった。特にYを添加した場合、B_rの低下する割合は極めて小さく、LaよりもYの方が添加元素として好ましいことがわかる。

【0082】図3のグラフから、次のことが推定される。すなわち、添加量が3.5at%以下の場合はYやLaが粒界相に存在し、主相にほとんど入らないため、磁化の低下が生じないが、添加量が3.5at%を超える場合は、過剰なYやLaが粒界相に拡散することができず、主相に多く含まれる結果、磁化の低下が明瞭に観察されるようになる。一方のCeは、添加量の増加に応じて磁化が単調に低下しているが、これは添加されたCeが最初から主相中に取り込まれてゆくためと考えられる。

【0083】次に、以下の組成を有する焼結磁石A～Cについて、それらの組織をEPM（電子線プローブ・マイクロアナライザ）を用いて観察した。

【0084】

焼結磁石A：Nd_{11.8}Y_{2.4}Fe_{79.7}B_{6.1}

焼結磁石B：Nd_{11.8}La_{2.4}Fe_{79.7}B_{6.1}

焼結磁石C：Nd_{11.8}Ce_{2.4}Fe_{79.7}B_{6.1}

【0085】上記各磁石の組織の組織像写真（後方散乱電子像）、元素マッピング写真（蛍光X線像）、および模式図を、図4～図6に示す。図4（a）、図5（a）および図6（a）に示す組織像写真においては、明るい部分が粒界相を示し、暗い部分が主相結晶粒内を示している。図4（b）および図5（b）の元素マッピング写真からわかるように、YやLaは粒界相にほぼ均等に多く存在し、主相から粒界相に偏析・濃縮していることが確認された。これに対して、Ceは、図6（b）からわかるように焼結磁石内にほぼ均一に存在しており、Ceが粒界相に濃縮されるような現象は観察されなかった。

【0086】なお、本発明者の種々の実験によると、

(R₁+R₂)T_{100-x-y-z}Q_zの組成式における組成

比率xおよびyは、0.01≤y/(x+y)≤0.23の関係式を満足することが好ましい。

【0087】（実施形態2）以下、本発明の第2の実施形態を説明する。本実施形態では、NdやPrなどの希土類元素以外にY、La、Scを添加し、これらの元素を粒界相に濃縮させることにより、Yなどの添加がなければ粒界相で強磁性化合物の生成に消費されたであろうCoなどの遷移金属を主相結晶粒内に取り込み、ハード磁性を担う主相(Nd₂Fe₁₄B相)のFeをCoなどと有効に置換させる。なお、ここでいうNd₂Fe₁₄B相とは、Ndの一部がPrやDyやTbで置換されてい

る相を含むものとする。

【0088】本実施形態においてCoを添加した場合、Coの多くは焼結磁石の主相であるNd₂Fe₁₄B相内に存在する。これに対し、従来のようにY、La、またはScを添加しない場合において、Coを多量に添加すると、Coは粒界相にも多く存在し、粒界相中で強磁性化合物を生成する。前述したように、粒界相中にNdCo₂などの強磁性化合物が多く形成されると、主相中でキュリー温度上昇に寄与するCoの量が減るだけでなく、磁石全体の保磁力が低下してしまう。

【0089】本実施形態では、Y、La、Scが粒界相に濃縮されるため、粒界相におけるCo濃度が低下し、NdCo₂よりもNd₃Coが生成されやすくなる。Nd₃Coは非磁性化合物であるため、焼結磁石の保磁力低下を引き起こすことはない。

【0090】また、本発明の場合、Y、La、Scが粒界相に濃縮される結果、Nd(Pr)の多くが主相内に効率的に取り込まれるため、磁化をほとんど低下させることなく、Nd(Pr)の使用量を減少させることも可能になる。

【0091】本発明者の実験によれば、Yはインゴット鑄造合金や急冷合金（ストリップキャスト合金）などの原料合金の段階では、主に主相中に存在し、磁化を低下させる。本実施形態は、このような原料合金の粉末を形成した後、焼結する際に主相中のYを粒界相に濃縮させる点に特徴を有している。

【0092】次に、図7を参照しながら、本実施形態における磁石の特徴を説明する。

【0093】図7は、主相結晶粒と粒界相を模式的に示す図であり、Nd、Y、およびCoが原料合金の段階から焼結過程を経てどのように拡散し、分布するのかわかっている。

【0094】まず、図7(a)に示すように、母合金の段階では、YはNdとともに主相結晶粒内に取り込まれており、主相であるNd₂Fe₁₄B相を構成している。粒界相におけるY濃度は粒内におけるY濃度よりも低い状態にあり、粒界相にはNd-rich相が形成されている。Coは、主相および粒界相に存在している。

【0095】ストリップキャスト合金や遠心鑄造合金等の急冷合金では、Y等のR2は粒界相にも存在するが、これは非平衡状態のためである。粒界に存在するR2も以下の工程において主相に存在するYと同一の効果を発揮する。

【0096】本発明によれば、図7(b)に示すように焼結過程においてYを主相結晶粒内から粒界相に拡散させ、Yの酸化物を粒界相で生成する。そのとき、逆方向にNdを拡散させる。その結果、図7(c)に示すように、粒界相におけるY濃度が主相結晶粒内におけるY濃度よりも高くなり、主相に含まれるYが減少し、磁化が増大する。このようなYおよびNdの相互拡散の結果、

粒界相はY主体の相に変化するため、Coも主相に移動する。

【0097】このように、YとNd（およびCo）との相互拡散を実現するには、焼結過程に際して、適切な量の酸素を粒界相に存在させておく必要があると考えられる。すなわち、本発明では、上記拡散を引き起こすために、NdよりもYの方が酸素と安定して結合し、酸化物を形成するという性質を利用しているからである。このような酸素を粒界相に導入するには、例えば粉碎工程で粉末表面を薄く酸化することが好ましい。

【0098】以下、本発明による第2の実施形態をより詳細に説明する。

【0099】[原料合金] まず、(R₁+R₂)(T₁+T₂)_{100-x-y-z-r}Q_xM_rで表現される希土類合金を用意する。ここで、R₁はLa（ランタン）、Y（イットリウム）およびSc（スカンジウム）を除く全ての希土類元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、R₂はLa、Y、およびScからなる群から選択された少なくとも1種の元素、T₁はFe、T₂はFeを除く全ての遷移元素からなる群から選択された少なくとも1種の元素、QはBおよびCからなる群から選択された少なくとも1種の元素、MはAl、Ga、Sn、およびInからなる群から選択された少なくとも1種の元素であり、組成比率x、y、z、p、q、およびrが、それぞれ、 $8 \leq x+y \leq 18 \text{ at\%}$ 、 $0 < y \leq 4 \text{ at\%}$ 、 $3 \leq z \leq 20 \text{ at\%}$ 、 $0 < q \leq 20 \text{ at\%}$ 、 $0 \leq q/(p+q) \leq 0.3$ 、および $0 \leq r \leq 3 \text{ at\%}$ を満足する。なお、 $p+q=100-x-y-z-r$ が成立している。

【0100】このような合金を作製するには、例えばインゴット鑄造法やストリップキャスト法を用いることができる。以下、ストリップキャスト法を用いる場合を例にとり、原料合金の作製方法を説明する。

【0101】まず、上記組成を有する合金をアルゴン雰囲気中において高周波溶解によって溶融し、合金溶湯を形成する。次に、この合金溶湯を1350℃に保持した後、単ロール法によって合金溶湯を急冷し、例えば厚さ約0.3mmのフレーク状合金鑄塊を得る。このときの急冷条件は、例えばロール周速度約1m/秒、冷却速度500℃/秒、過冷却200℃とする。こうして作製した急冷合金鑄片を、次の水素粉碎前に、1~10mmの大きさのフレーク状に粉碎する。なお、ストリップキャスト法による原料合金の製造方法は、例えば、米国特許第5,383,978号明細書に開示されている。

【0102】前述のように、このような原料合金の段階において、YはNd₂Fe₁₄Bの主相中に存在している。

【0103】[第1粉碎工程] 上記のフレーク状に粗く粉碎された原料合金鑄片を複数の原料バック（例えばステンレス鋼製）に充填し、ラックに搭載する。この後、

原料バックが搭載されたラックを水素炉の内部へ挿入する。次に、水素炉の蓋体を閉じ、水素脆化処理（以下、「水素粉碎処理」と称する場合がある）工程を開始する。水素粉碎処理は、例えば図2に示す温度プロファイルに従って実行する。図2の例では、まず真空引き過程Iを0.5時間実行した後、水素吸蔵過程IIを2.5時間実行する。水素吸蔵過程IIでは、炉内に水素ガスを供給し、炉内を水素雰囲気にする。そのときの水素圧力は、200～400kPa程度が好ましい。

【0104】続いて、0～3Pa程度の減圧下で脱水素過程IIIを5.0時間実行した後、アルゴンガスを炉内に供給しつつ、原料合金の冷却過程IVを5.0時間実行する。

【0105】冷却過程IVにおいて炉内の雰囲気温度が比較的高い段階（例えば、100℃を超えるとき）では、常温の不活性ガスを水素炉の内部に供給し、冷却する。その後、原料合金温度が比較的低いレベルに低下した段階（例えば、100℃以下のとき）で、常温よりも低い温度（例えば室温マイナス10℃程度）に冷却した不活性ガスを水素炉10内部に供給することが冷却効率の観点から好ましい。アルゴンガスの供給量は、10～100Nm³/min程度にすればよい。

【0106】原料合金の温度が20～25℃程度にまで低下したら、ほぼ常温（室温よりも低い、室温との差が5℃以下の範囲の温度）の不活性ガスを水素炉内部に送風し、原料の温度が常温レベルに達するのを待つことが好ましい。こうすることによって、水素炉の蓋体を開放した際に、炉内部で結露が生じる事態を避けることができる。結露によって炉内部に水分が存在していると、真空引き工程でその水分が凍結・気化するため、真空度を上昇させてくなくなり、真空引き過程IIに要する時間が長くなってしまいうので好ましくない。

【0107】水素粉碎後の粗粉碎合金粉末を水素炉から取り出す際、粗粉碎粉が大気と接触しないように、不活性雰囲気下で取り出し動作を実行することが好ましい。そうすれば、粗粉碎粉が酸化・発熱することが防止され、磁石の磁気特性が向上するからである。次に、粗粉碎された原料合金は複数の原料バックに充填され、ラックに搭載される。

【0108】水素粉碎によって、希土類合金は0.1mm～数mm程度の大きさに粉碎され、その平均粒径は500μm以下となる。水素粉碎後、脆化した原料合金をロータリクーラ等の冷却装置によって、より細かく解砕するとともに冷却することが好ましい。比較的高い温度状態のまま原料を取り出す場合は、ロータリクーラ等による冷却処理の時間を相対的に長くすれば良い。

【0109】水素粉碎により作製した粗粉碎粉の表面には、Ndが多く露出しており、非常に酸化されやすい状態にある。

【0110】〔第2粉碎工程〕次に、第1粉碎工程で作

製された粗粉碎粉に対してジェットミル粉碎装置を用いて微粉碎を実行する。本実施形態で使用するジェットミル粉碎装置にはサイクロン分級機が接続されている。

【0111】ジェットミル粉碎装置は、第1粉碎工程で粗く粉碎された希土類合金（粗粉碎粉）の供給を受け、粉碎機内で粉碎する。粉碎機内で粉碎された粉末はサイクロン分級機を経て回収タンクに集められる。

【0112】以下、より詳細に説明する。

【0113】粉碎機内に導入された粗粉碎粉は、内部のノズルから高速噴射された不活性ガスによって粉碎機内に巻き上げられ、粉碎機内で高速気流とともに旋回する。そして、被粉碎物同士の相互衝突によって細かく粉碎される。

【0114】このようにして微粉碎された粉末粒子は上昇気流に乗って分級ロータに導かれて分級ロータで分級され、粗い粉体は再度粉碎されることになる。所定粒径以下に粉碎された粉体は、サイクロン分級機の本体内に導入される。分級機本体内では、所定粒径以上の相対的な大きな粉末粒子が下部に設置された回収タンクに堆積されるが、超微粉は不活性ガス気流とともに排気パイプから外部に排出される。

【0115】本実施形態では、ジェットミル粉碎装置内に導入する不活性ガス中に僅かに酸素（20000ppm以下、例えば10000ppm程度）を混入する。これにより、微粉碎粉の表面を適度に酸化し、微粉碎粉が大気雰囲気と接触したときに急激な酸化・発熱が生じないようにしている。

【0116】焼結工程でYを主相から粒界相中に拡散させるには、粉末表面の酸化が重要な役割を果たしていると考えられる。本発明者の検討によれば、粉末中の酸素量が重量比率で2000ppm以上8000ppm以下の範囲内に調節することが好ましい。

【0117】また、Yを粒内から粒界相へ拡散させるため、粉末の平均粒径（FSSS粒度）を5μm以下、より好ましくは4μm以下にすることが好ましい。これは、粒径が5μmを超えて大きくなると、Yの拡散距離が長くなり過ぎるため、結晶粒（主相）内に残存するYの量が増え、磁化が低下してしまうためである。

【0118】〔プレス成形〕本実施形態では、上記方法で作製された磁性粉末に対し、ロッキングミキサー内で潤滑剤を例えば0.3wt%添加・混合し、潤滑剤で合金粉末粒子の表面を被覆する。潤滑剤としては、脂肪酸エステルを石油系溶剤で希釈したものを用いることができる。本実施例では、脂肪酸エステルとしてカブロン酸メチルを用い、石油系溶剤としてはイソパラフィンを用いる。カブロン酸メチルとイソパラフィンの重量比は、例えば1：9とする。このような液体潤滑剤は、粉末粒子の表面を被覆し、粒子の酸化防止効果を発揮するとともに、プレス時の配向性および粉末成形性を向上させる機能（成形体の密度が均一となり、ワレ・ヒビなどの欠

陥を無くすこと)を発揮する。

【0119】なお、潤滑剤の種類は上記のものに限定されるわけではない。脂肪酸エステルとしては、カブロン酸メチル以外に、例えば、カプリル酸メチル、ラウリル酸メチル、ラウリン酸メチルなどを用いても良い。溶剤としては、イソパラフィンに代表される石油系溶剤やナフテン系溶剤等を用いることができる。潤滑剤添加のタイミングは任意であり、例えばジェットミル粉碎装置による微粉碎前、微粉碎中、微粉碎後のいずれであっても良い。液体潤滑剤に代えて、あるいは液体潤滑剤とともに、ステアリン酸亜鉛などの固体(乾式)潤滑剤を用いても良い。

【0120】次に、上述の方法で作製した磁性粉末を公知のプレス装置を用いて配向磁界中で成形する。

【0121】〔焼結工程〕上記の粉末成形体に対して、650~1000℃の範囲内の温度で10~240分間保持する工程と、この後、上記の保持温度よりも高い温度(例えば1000~1100℃)で焼結を更に進める工程とを順次行う。焼結時、特に液相が生成されるとき(温度が650~1000℃の範囲内にあるとき)、粒

界相中のNdが融け始めると、主相結晶粒内に多く存在するYと粒界相において多く存在するNdとの間で相互拡散が生じる。すなわち、Yは主相結晶粒内部と粒界相との間における濃度勾配(「主相および液相中でのY濃度差」に相当)に比例する拡散駆動力を受けて主相から粒界相へと拡散し、これとは逆にNdは粒界相から主相中へと拡散してゆくことになる。

【0122】本実施形態では、酸素量が重量比率で2000~8000ppmの焼結体を得ることができる。また、650~1000℃の範囲で行う熱処理で含有水素量が減少するため、最終的な焼結体中の水素量は重量比率で5~100ppmの範囲内に抑えられる。

【0123】粒界相に拡散したYは、粒界相に存在している酸素と結合し、酸化物となって消費されるため、拡散駆動力となるYの濃度勾配は維持される。Ndに比較してYの方が酸化物を安定して生成しやすいため、主相中から液相中へのYの拡散が進行する一方で、液相のNdは主相へと拡散する。このとき、粒界相はY主体の相となるため、体積比率の関係から、Coは主相に移動し、主相のFeと一部置換する。

【0124】なお、Yを粒界相へ十分に拡散させ、粒界相に存在するNdやCoなどを主相中に多く取り込むためには、前述のように粉末中の酸素量が重量比率で2000ppm以上8000ppm以下の範囲内に制御されることが好ましい。酸素量が2000ppmを下回ると、Yの粒界相への拡散が充分に行なわれず、主相中にYが多く残存し、磁化が低下してしまうからである。逆に、酸素量が8000ppmを超えて多くなりすぎると、希土類元素が酸化物の生成に消費されてしまうため、液相生成に寄与する希土類元素の量が減少してしま

い、その結果、焼結密度が低下したり、主相比率の減少によって磁石特性が劣化してしまうことになるので好ましくない。

【0125】なお、LaやScを添加した場合でも、これらの元素を粒界相に濃縮することにより、Coなどの遷移金属元素、ならびにNdやPrなどの主相に不可欠な希土類元素が粒界相で消費されることを抑制することが可能である。

【0126】〔組成限定理由〕希土類元素R1としては、具体的には、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Luの少なくとも一種の元素を用いることができる。充分な磁化を得るには、希土類元素R1のうちの50at%以上がPrまたはNdのいずれかまたは両方によって占められることが好ましい。

【0127】希土類元素(R1+R2)の合計が8at%を下回ると、 α -Fe相の析出によって保磁力が低下するおそれがある。また、希土類元素(R1+R2)の合計が18at%を超えると、目的とする正方晶Nd₂Fe₁₄B型化合物以外にRリッチの第2相が多く析出し、磁化が低下するおそれがある。このため、希土類元素(R1+R2)の合計は、全体の8~18at%の範囲内にあることが好ましい。

【0128】T2としては、Co以外にも、Ni、V、Cr、Mn、Cu、Zr、Nb、Moなどの遷移金属元素が好適に用いられる。遷移金属元素(T1+T2)のうち、T1、すなわちFeの占める割合は50at%以上であることが好ましい。Feの割合が50at%を下回ると、Nd₂Fe₁₄B型化合物の飽和磁化そのものが減少するからである。本発明では、R2が粒界相に集まる結果、添加したT2が効率良く主相内に取り込まれる。R2が粒界相で望ましくない化合物を多く形成することがなくなるため、R2の添加量を従来よりも多くすることが可能になる。本発明では、T2の添加量を20at%まで増大させることが可能である。

【0129】Qは、Bおよび/またはCであり、正方晶Nd₂Fe₁₄B型結晶構造を安定的に析出するために必須である。Qの添加量が3at%未満ではR2T₁₇相が析出するため保磁力が低下し、減磁曲線の角型性が著しく損なわれる。また、Qの添加量が20at%を超えると、磁化の小さな第2相が析出してしまふ。従って、Qの含有量は3~20at%の範囲であることが好ましい。

【0130】粉末の磁気的な異方性をより高めるためには、他の添加元素Mを付与してもよい。添加元素Mとしては、Al、Ga、Sn、およびInからなる群から選択された少なくとも1種類の元素が好適に使用される。このような添加元素Mは全く添加されなくても良い。添加する場合は、添加量を3at%以下にすることが好ましい。添加量が3at%を超えると、強磁性相ではなく第2相が析出して磁化が低下するからである。なお、磁

氣的に等方性の磁粉を得るには添加元素Mは不要だが、固有保磁力を高めるためにAl、Cu、Ga等を添加してもよい。

【0131】(実施例)以下において、本発明による第2の実施形態の実施例を説明する。

【0132】本実施例では、まず、 $(R_1 + R_2)$

$(T_1 + T_2)_{100-x-y-z} Q_z M_r$ の組成式において、

R1がNdおよびDy、R2がY(イットリウム)、T1がFe、T2がCo、QがB(ホウ素)、MがCuおよびAlとなる種々の組成を有する原料合金を用意し、各元素の組成比率は、Ndが5~10at%、Dyが4at%、Yが0~5at%、Coが0~6at%、Bが6at%、Cuが0.2at%、Alが0.4at%、Feが残余となるように調節した。

【0133】上記合金をAr雰囲気中で約1400℃に加熱することによって合金の溶湯を作製し、その合金溶湯を水冷鋳型に注ぎ込んだ。合金溶湯は冷却され、厚さ5mm程度の合金鋳片が得られた。

【0134】この合金鋳片に水素を吸蔵させた後、真空排気しながら600℃程度に加熱することによって脆化させた(水素処理)。この水素処理によって合金から粗粉碎粉が得られた。その粗粉碎粉をジェットミルで微粉碎し、平均粒径(FSSS粒度)が約3.5μmの粉末を作製した。ジェットミルの粉碎雰囲気は酸素を10000体積ppm程度含む窒素ガスとした。

【0135】このようにして作製した粉末を100MPa(メガパスカル)でプレスし、55mm×25mm×20mmのサイズを有する成形体を作製した。プレスに際して、プレス方向に垂直な方向に配向磁界を印加し、粉末を配向させた。

【0136】次に、この粉末成形体をAr雰囲気中で焼結した。焼結温度は1060℃、焼結時間は約4時間とした。

【0137】こうして得られた焼結磁石について、キュリー点と保磁力を評価した。

【0138】図8は、Co添加量が3at%の場合と6at%の場合におけるキュリー温度(キュリー点)とY添加量との関係を示すグラフである。図9は、Y添加量が0at%、1at%、3at%、および5at%の場合における保磁力 H_c とCo添加量との関係を示すグラフである。

【0139】まず、図8からわかるように、Y添加量を0at%から増加させるに連れてキュリー温度は上昇するが、あるレベルでほぼ飽和している。この飽和レベルは、Co添加量が多いほど高い。図8から、Coのキュリー温度上昇効果がY添加によって増大することが確認できる。

【0140】一方、図9からは、次のことがわかる。

【0141】すなわち、Yを添加しない場合、Co添加量が増加すると、保磁力は急激に低下してゆくのに対し

て、適量のYを添加した場合、保磁力低下を招くことなく、Co添加量を増大させることができる。言いかえると、Y添加により、保磁力の大幅低下を避けながら、Co添加量を増加させて、それによってキュリー温度を充分に向上させることが可能になる。

【0142】図9によると、Yを全く添加しない場合、Co添加量が約2at%を超えると、保磁力の低下が大きくなっていく。これは、Yを全く添加しない場合、Co添加量を多くするほど、粒界相中に形成されるNdCo₂(強磁性化合物)の量が増大するためと考えられる。

【0143】Co添加量が少ない場合、Yを添加しない場合とY添加量が1at%の場合との間に保磁力の大きな差異は観察されない。しかし、Co添加量が約3at%程度以上になると、Yを添加しない場合の保磁力はCo添加量の増加にしたがって大きく低下して行くのに対して、Yを添加した場合の保磁力は、Co添加量によらず、ほぼ一定の大きさを保持している。これは、Y添加の効果として、粒界相に形成されるNdCo₂(強磁性化合物)の量が低く抑えられるからである。ただし、Y添加量が大きくなり過ぎると(例えば5at%以上になると)、粒界相中のY酸化物が増加し、保磁力が低下する。発明者の実験によると、Y添加量の好ましい範囲は、 $0 < y \leq 4 \text{ at\%}$ 、更に好ましい範囲は $0.5 < y \leq 3 \text{ at\%}$ である。なお、保磁力の低下をできる限り避けるという観点から、Y添加量の上限を更に低く制限すると、それは約2at%となる。

【0144】Yの添加量が最適化されているとき、Co添加量を20at%まで引き上げることが可能になる。本発明の場合、Co添加量の好ましい範囲は、 $0 < q \leq 20 \text{ at\%}$ であり、より好ましい範囲は $0 < q \leq 15 \text{ at\%}$ である。

【0145】次に、Nd₁₀Dy₁Y₂Fe₁₁Co₇B₆の組成を有するインゴット合金および焼結磁石について、それらの組織をEPMA(電子線プローブ・マイクロアナライザ)を用いて観察した。

【0146】図10はインゴット合金の組成像写真および元素マッピング写真を示し、図11は焼結磁石の組成像写真および元素マッピング写真を示す。

【0147】図10(a)および図11(a)に示す組成像写真においては、明るい部分が粒界相を示し、暗い部分が主相結晶粒内を示している。

【0148】図10および図11において、(b)~(f)は、それぞれ、Nd、Dy、Co、Fe、およびYのマッピング写真を示している。

【0149】図10(a)および(b)を比較してわかるようにインゴット合金の段階では、Ndは粒界相中に多く存在している。また、図10(a)および(d)を比較してわかるように、この段階ではCoも粒界相に多く存在している。これに対し、Yは、図10(a)およ

10

20

30

40

50

び(f)を比較してわかるように、主相中に多く存在している。

【0150】焼結磁石の段階では、Yは、図11(f)からわかるように粒界相中に多く存在し(粒界相中に濃縮され)、Coは、図11(a)および(d)を比較してわかるように主相中に多く取り込まれている。

【0151】このように、焼結によってYが粒界相に濃縮する結果、Coが粒界相から主相中に移動することがわかった。そして、主相では、CoがFeと置換し、キュリー温度上昇に寄与する。従来のように粒界相中にCoが多く存在する場合は、焼結後に強磁性のNdCo₂が多く形成されるのに対して、本発明ではYの働きにより粒界相内のCo濃度が大きく低下する結果、粒界相では強磁性のNdCo₂がほとんど形成されず、保磁力低下が抑制される。

【0152】なお、(R₁+R₂)(T₁+T₂)_{100-x-y-z}Q_zM_zの組成式における組成比率xおよびyは、 $0.01 \leq y/(x+y) \leq 0.23$ の関係式を満*

	Nd	Y	B	Fe	Al	Cu
試料1	14.32	0	1.0	残部	0.2	0.1
試料2	13.72	0.74	1.0	残部	0.2	0.1
試料3	12.80	1.57	1.0	残部	0.2	0.1
試料4	11.46	2.96	1.0	残部	0.2	0.1

【0156】上記試料1~4の磁石に対して、2気圧、125℃、相対湿度85%の加速試験環境下で24時間保持する耐食性テストを行った。なお、耐食性の程度は、腐食によって発生する脱粒量によって評価した。

【0157】テストの結果、試料1および2の間では、有意の差は認められなかった。しかし、試料3では、脱粒量が試料1の1/2程度となり、試料4では脱粉量が試料1の1/5程度となった。

【0158】上記試料に添加したYは、酸素との結合力が強く、水酸化物を構成することなく酸化物として安定に存在する。このため、Yが粒界に存在すると、水酸化物の形成に伴う体積膨張が生じにくく、脱粉も生じにくくなると考えられる。これは、Y添加による特殊な効果であり、Yに代えてLaを添加した場合には得られない。

【0159】

【発明の効果】本発明によれば、Yなどを粒界相に拡散することにより、NdやPrなどの主相に不可欠な希土類元素を粒界相で消費することなく効率的に利用し、主相の磁化を高く維持し、優れた磁気特性を発揮する希土類焼結磁石を提供することが可能になる。

【0160】また、本発明の他の態様によれば、Yなどの希土類元素R₂を粒界相に集めることにより、主相において磁気特性向上に寄与する元素(CoやNiなど)を粒界相で無駄に消費することなく主相中に効率的に取り込むことができる。また、NdやPrなどの主相に不可欠な希土類元素をも主相に取り込むことができる。こ※50

*足することが好ましい。

【0153】なお、R-Fe-B系磁石においては、希土類元素Rが酸化しやすいために耐食性が低く、その結果として磁気特性が劣化するという問題がある。R-Fe-B系磁石の耐食性が低い理由は、次のように考えられる。すなわち、R-Fe-B系磁石中の粒界に存在しているNdやPrが大気中の水分と反応して水酸化物を構成する。この水酸化物の形成に伴って粒界で体積膨張が生じるため、強い応力が局所的に発生し、磁石の一部に脱粒が発生する。このような脱粉が発生した部位から酸化や腐食が進行しやすくなる。

【0154】本発明者らは、本発明による希土類焼結磁石について、その耐食性を評価した。この耐食性評価に用いた試料の組成(at%)は、以下の表1に示すとおりである。

【0155】

【表1】

※のため、これらの元素の効率的利用を図りながら、耐熱性などの磁石性能を更に高めることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】主相と粒界相を模式的に示す図であり、(a)は、原料合金の段階における組織構造を示し、(b)は焼結過程における組織構造を示し、(c)は焼結磁石の組織構造を示している。

【図2】本発明で好適に用いられ得る水素粉碎処理における温度プロファイルの一例を示すグラフである。

【図3】Nd_{11.8}RE'_{2.4}Fe_{79.7}B_{6.1}(RE'は、Y、La、またはCe)の組成式で表される焼結磁石において、Y、La、およびCeの添加量と残留磁束密度B_rとの関係を示すグラフである。

【図4】(a)は焼結磁石A(Nd_{11.8}Y_{2.4}Fe_{79.7}B_{6.1})の組成像写真、(b)は、焼結磁石AのYマッピング写真、(c)は焼結磁石Aの組織を模式的に示す図である。

【図5】(a)は焼結磁石B(Nd_{11.8}La_{2.4}Fe_{79.7}B_{6.1})の組成像写真、(b)は、焼結磁石BのLaマッピング写真、(c)は焼結磁石Bの組織を模式的に示す図である。

【図6】(a)は焼結磁石C(Nd_{11.8}Ce_{2.4}Fe_{79.7}B_{6.1})の組成像写真、(b)は、焼結磁石CのCeマッピング写真、(c)は焼結磁石Cの組織を模式的に示す図である。

【図7】主相と粒界相を模式的に示す図であり、(a)は原料合金の段階における組織構造を示し、(b)およ

び(c)は焼結過程における組織構造を示し、(d)は焼結磁石の組織構造を示している。

【図8】キュリー点(キュリー温度)、Y添加量、およびCo添加量の関係を示すグラフでありある。グラフの縦軸がキュリー温度、横軸がY添加量である。

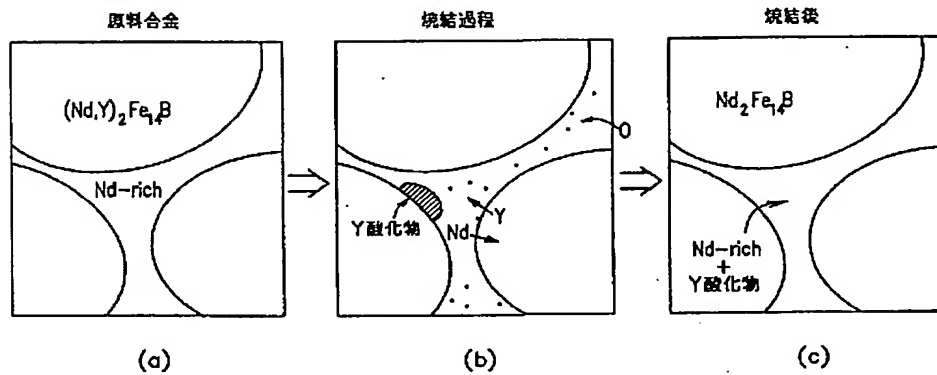
【図9】保磁力 H_{ci} 、Y添加量、およびCo添加量の関係を示すグラフである。グラフの縦軸が保磁力、横軸がCo添加量である。

*

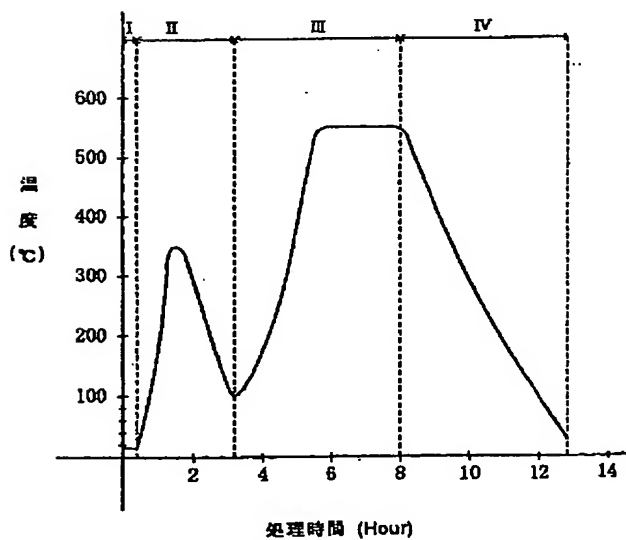
*【図10】原料合金の組成像写真および元素マッピング写真を示し、(a)は、組成像写真、(b)～(f)は、それぞれ、Nd、Dy、Co、Fe、およびYのマッピング写真である。

【図11】焼結磁石の組成像写真および元素マッピング写真を示し、(a)は、組成像写真、(b)～(f)は、それぞれ、Nd、Dy、Co、Fe、およびYのマッピング写真である。

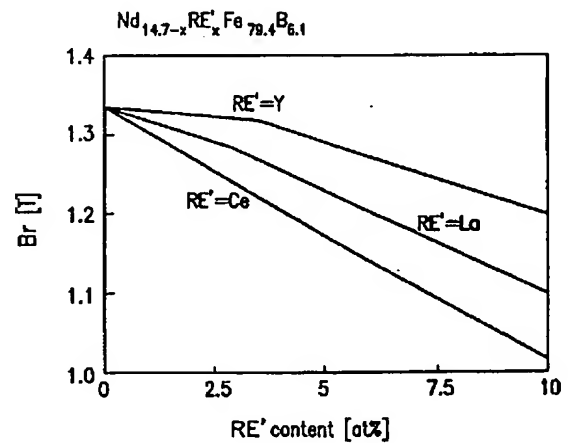
【図1】



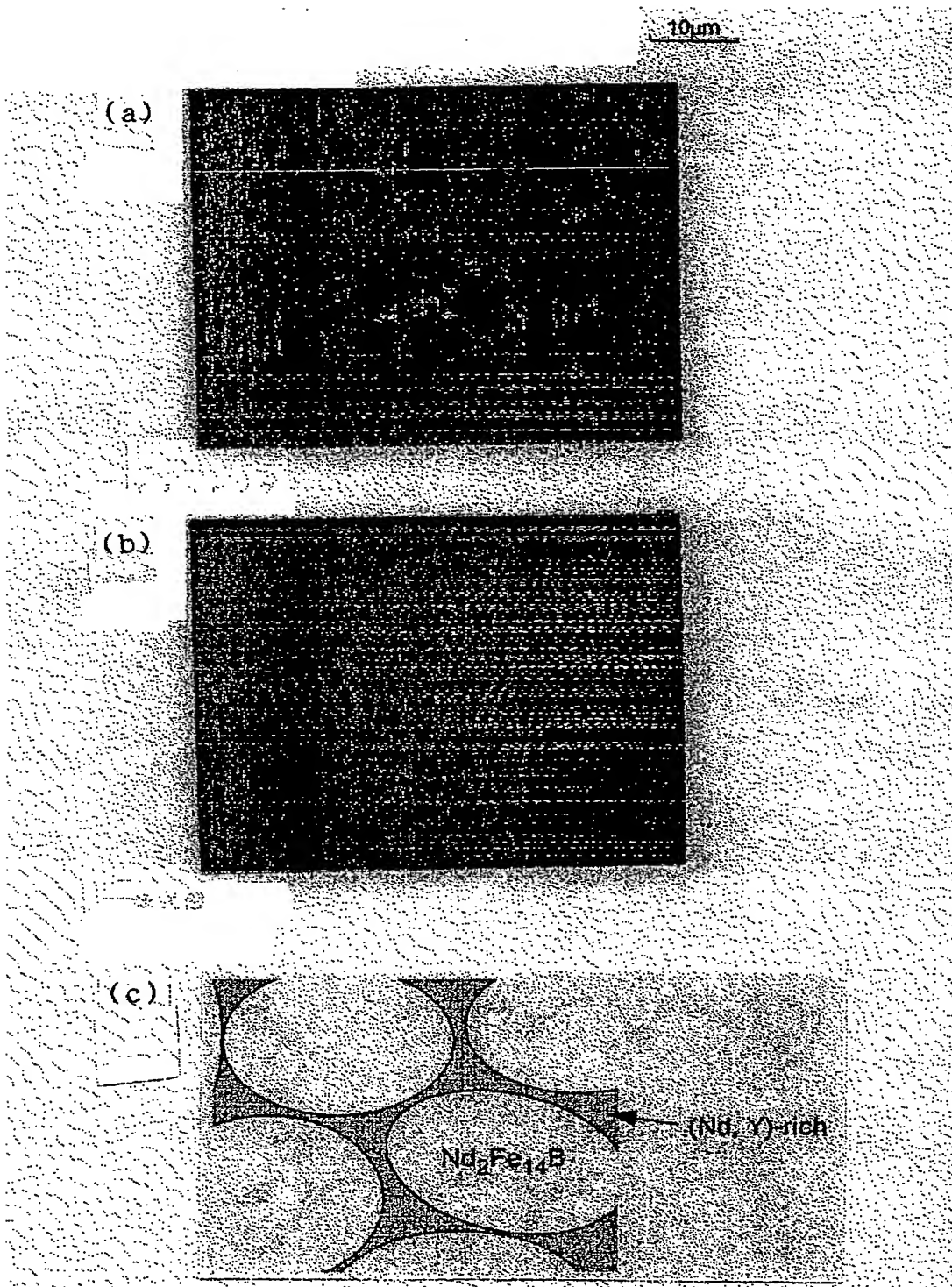
【図2】



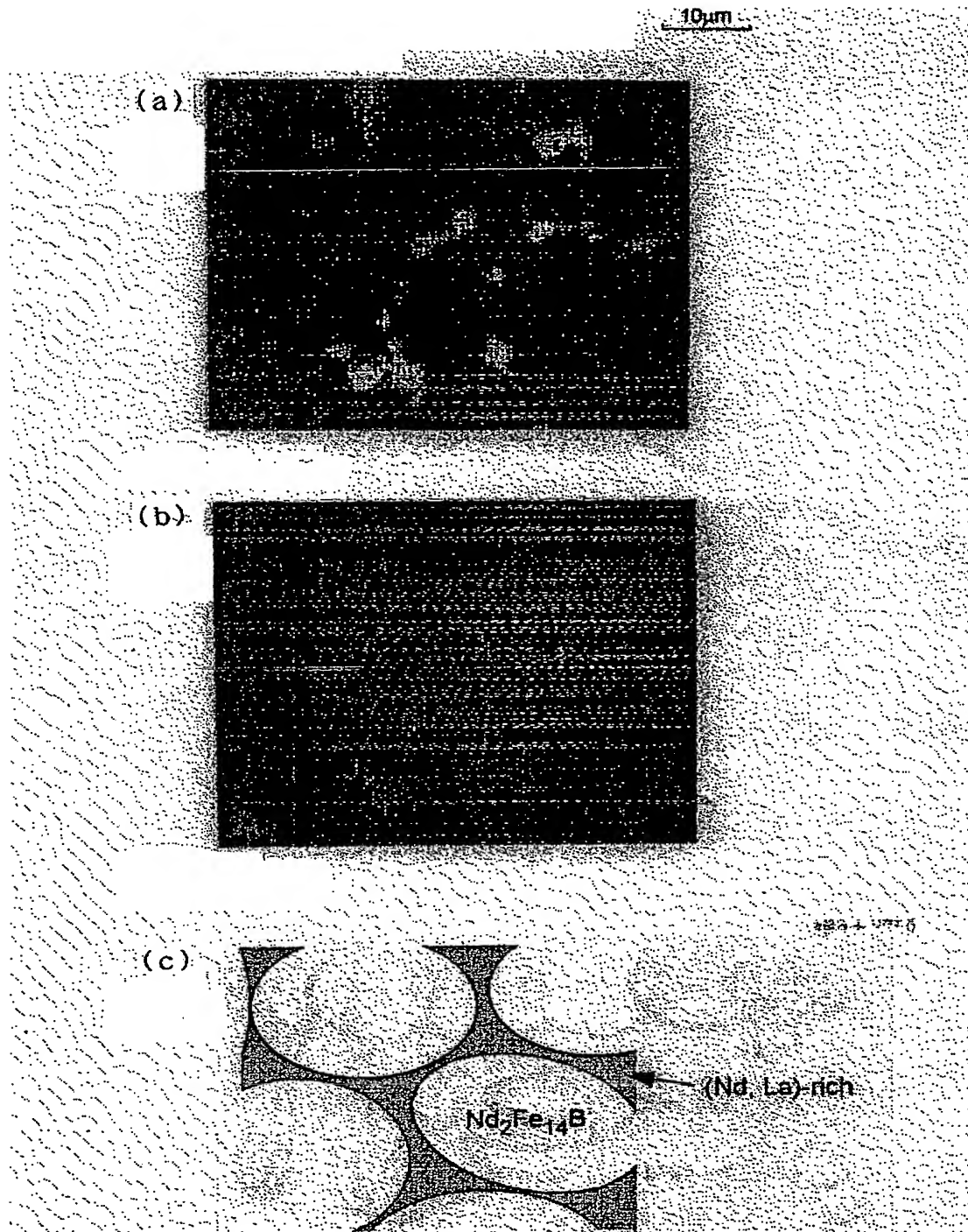
【図3】



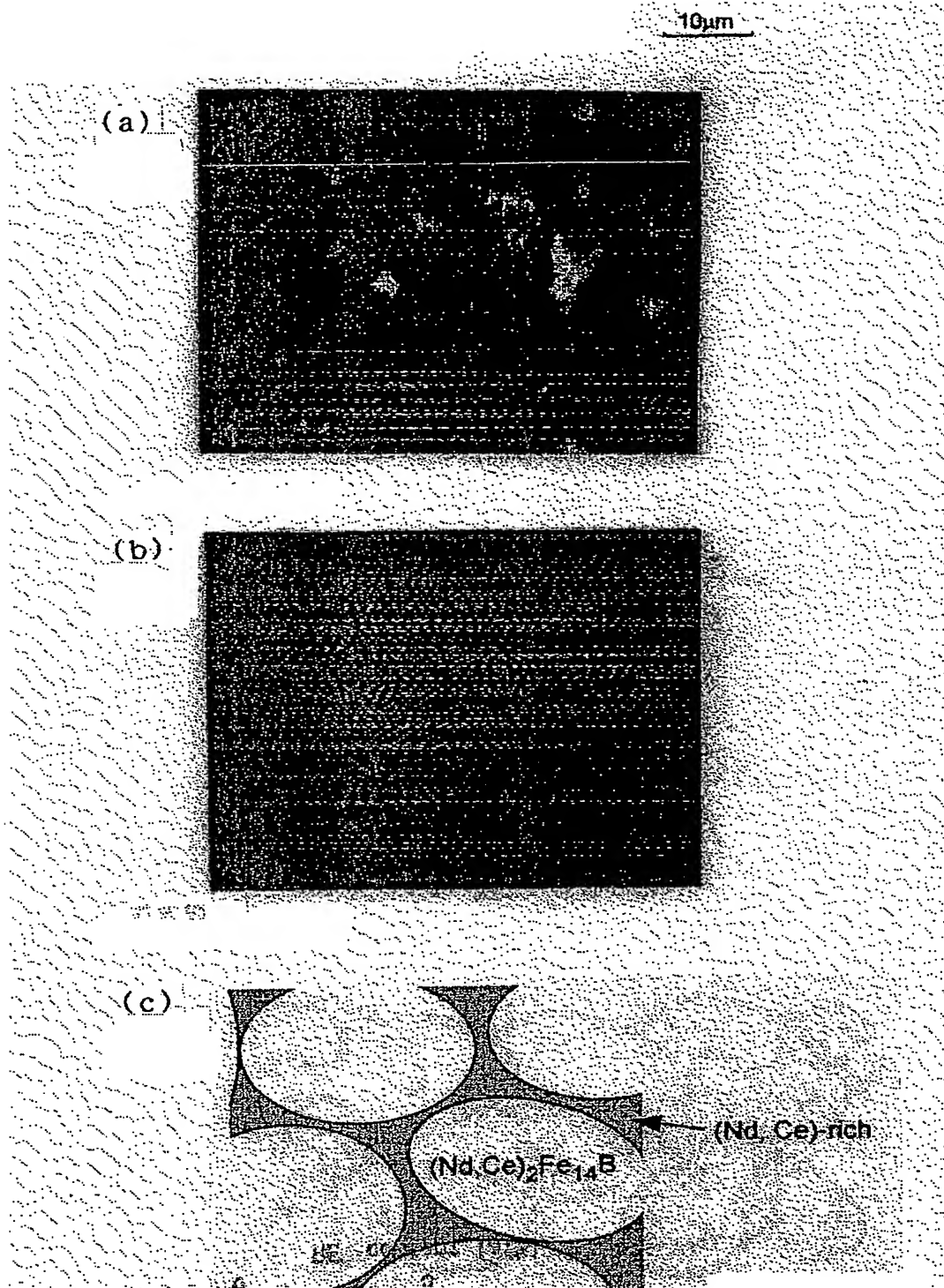
【図 4】



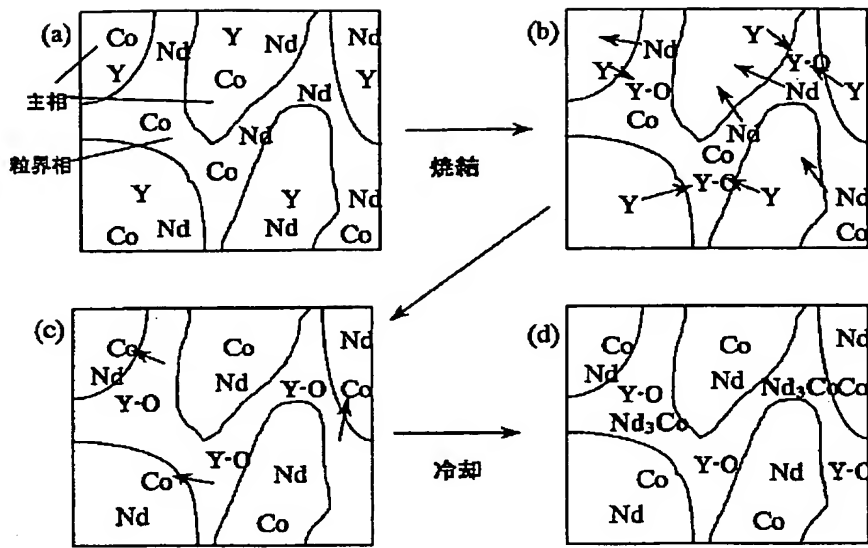
【図 5】



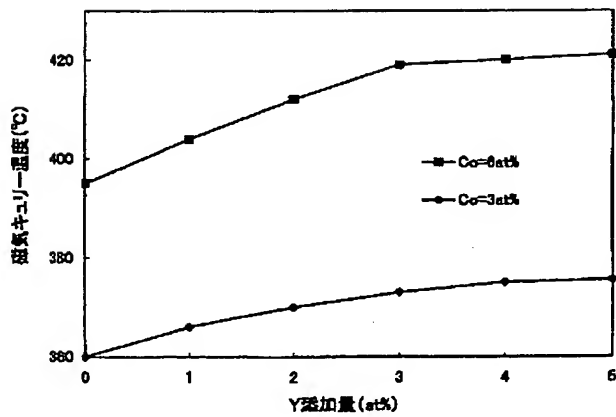
【図6】



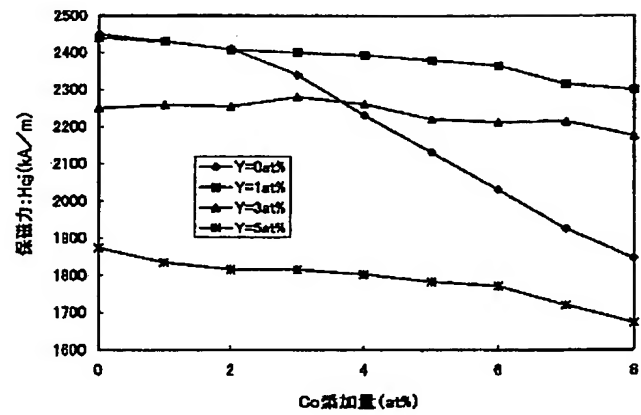
【図7】



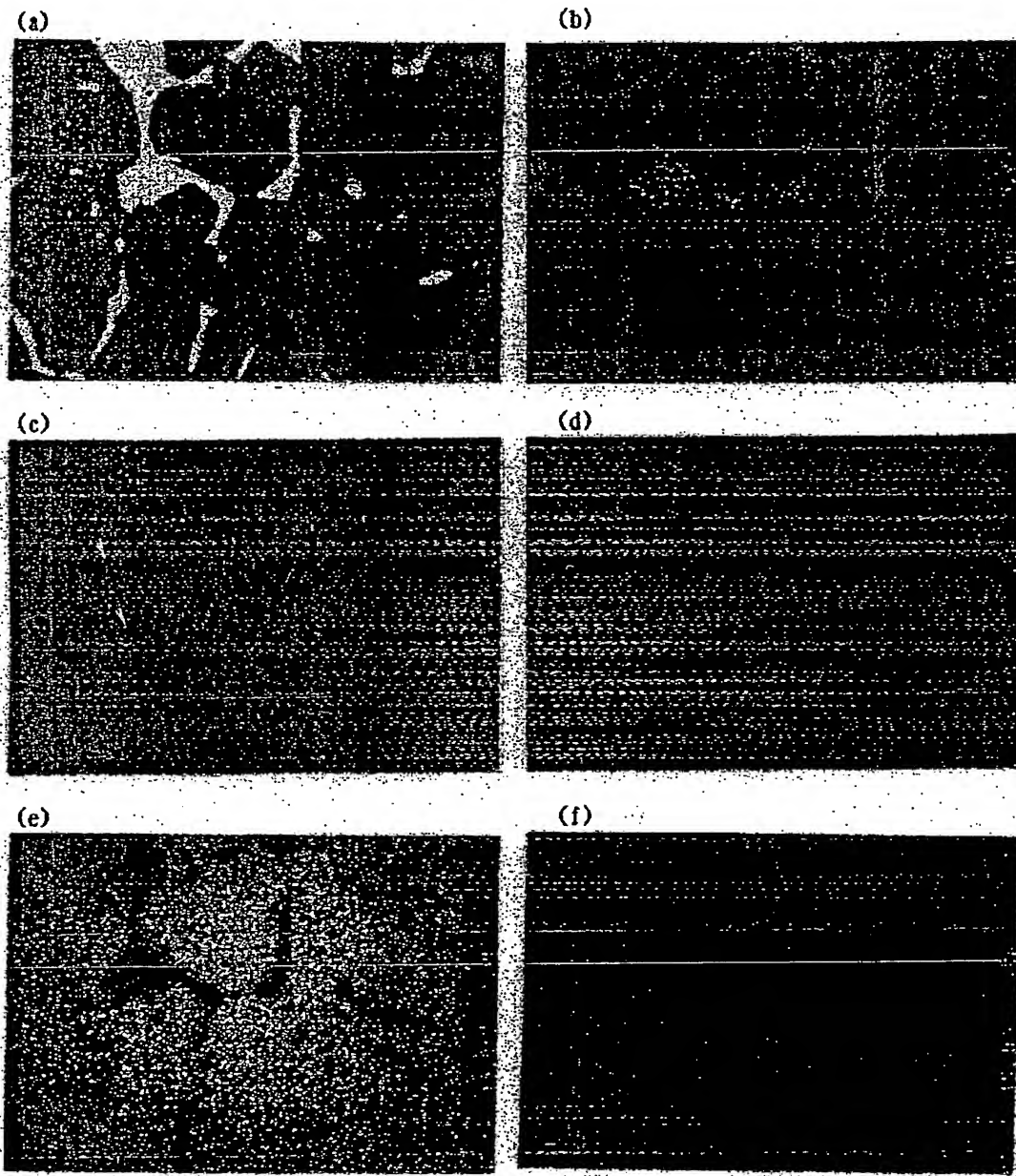
【図8】



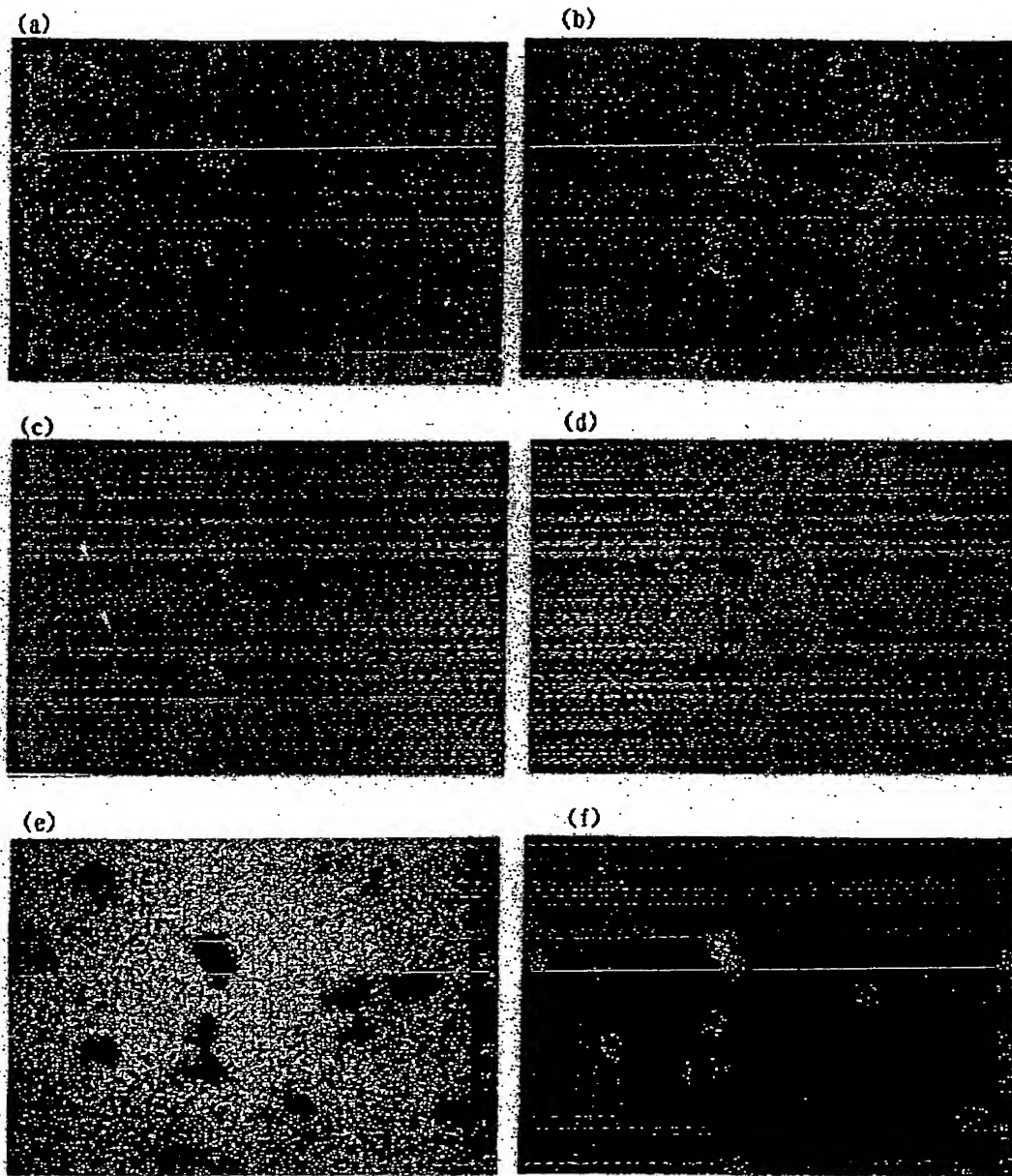
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01F 41/02

識別記号

F I

H01F 1/04

メモード (参考)

A

(72)発明者 谷口 克哉
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
住友特殊金属株式会社山崎製作所内

Fターム(参考) 4K017 AA04 BA06 BB12 DA04 EA03
EA09 FA03
4K018 AA27 BA18 BC08 BC33 CA04
DA00 KA45
5E040 AA03 CA01 HB03 NN01 NN06
NN17 NN18
5E062 CD04 CG02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.